

液液抽出後固液分離分析法

—ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム-ナフタリン
抽出による銅, コバルト, ビスマスの吸光度定量—

清水 正明^{*}・谷口 和幸^{*}・佐竹 正忠^{*}

**Solid-Liquid Separation after Liquid-Liquid Extraction.
—Spectrophotometric Determination of Copper, Cobalt
and Bismuth after Extraction of their APDC Complexes
with Molten Naphthalene—**

Masaaki SHIMIZU, Kazuyuki TANIGUCHI, Masatada SATAKE

(Received Apr. 12, 1976)

A method of liquid-liquid extraction of metal complex with molten naphthalene followed by solid-liquid separation has been studied for the trace analysis of metal. APDC reacts with copper, cobalt and bismuth to form water-insoluble complexes, which are easily extracted into molten naphthalene. The extracted mixture of metal complex and naphthalene is dissolved in dimethylformamide. The absorbance of the solution is measured against reagent blank at the given wavelength and the trace amounts of copper, cobalt and bismuth are determined spectrophotometrically. The various effects such as pH, amount of reagent and naphthalene, digestion time are discussed. These complexes are stable in both naphthalene and naphthalene-dimethylformamide solution.

1. 緒 言

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC と略記) は各種金属イオンと反応して, 水に不溶性の有色錯体を生成する。これら金属錯体をクロロホルム, MIBKなどの有機溶媒に抽出し, その抽出液を分光光度法あるいは原子吸光度法によって微量の金属を定量する方法が一般に工場廃水などの試料水に広く利用されている。

著者らは金属とAPDCとによって生ずるこれら金属錯体を 81°C 以上の高温で融解したナフタリン中に抽出し, 分光光度法によって微量金属の定量を試みたところ, 銅, ビスマス, コバルトが融解したナフタリン中に抽出, 定量されることがわかった。さらに本法を先に報告したDDTCによる銅, ビスマスの定量¹⁾について得られた結果と比較検討したところ, モル吸光係数, 変動係数, 感度ともにすぐれていることがわかつ

* Division of Applied Science

たので、その結果について詳細に報告する。

なお、ニッケル（紫色沈殿）、カドミウム（黄色沈殿）、亜鉛および鉛（薄紫色沈殿）の錯体は高温で不安定なため、加温熱成中に分解し、沈殿は溶解する。ウランは黄色の錯体を生成するが、ナフタレンには抽出されない。タリウム、インジウムの錯体はいずれも白色沈殿を生成し分光光度法には適用できない。モリブデン、鉄（Ⅲ）、アルミニウムは APDC と錯体を生成しない。

2. 実験

2.1 試薬

金属標準溶液は、和光純薬製原子吸光分析用試薬（1,000ppm）を適当に希釈して用いた。

APDC 溶液は和光純薬製特級 APDC 1.00g をエタノールに溶解し、0.2%溶液として使用した。

1M 緩衝溶液は 1M 酢酸と 1M 酢酸ナトリウムを適当に混合して使用した。

DMF, エタノール, ナフタリンおよびその他の試薬はすべて和光純薬製特級試薬を使用した。

2.2 装置

吸光度の測定には日立 124 型ダブルビーム分光光度計を使用し、光路長 10mm のガラスセルで測定した。

pH の測定は東亜電波 HM-9A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

2.3 定量操作

気密のよい 80ml 共栓付三角フラスコ中に銅（3～50μg）、コバルト（5～75μg）、ビスマス（10～170μg）をそれぞれ別々にとり、これに 0.2% APDC エタノール溶液 1.5ml と 1M 緩衝溶液 2.0ml を加えてよく混合し、これを約 80℃ に加温した温浴上で約 15 分加温熱成させる。熱成後、純水を加えて約 30ml とし、これにナフタリン 2.0g を加え、沸とうした湯浴上でナフタリンを溶かしたのち、激しく振とうしながら固化させる。固化した金属錯体とナフタリンの混合物を傾斜法によってろ過し、純水で洗浄する。洗浄後着色したナフタリンを乾いたろ紙上に拡げて空気乾燥させてからジメチルホルムアミドに溶かし 10ml とする。この溶液をセルに移して、金属を含まない試験溶液を対照として吸光度を測定し金属を定量した。

3. 実験結果

3.1 APDC および金属-APDC 錯体のナフタリン-DMF 溶液の吸収曲線

APDC および金属 APDC 錯体のナフタリン-DMF 溶液の吸収曲線を Fig. 1 に示す。これより銅の場合は 434nm, ビスマスの場合は 358nm, コバルトの場合は 402nm に吸収極大があることがわかる。また、試薬ブランクは 350nm 以上の波長領域においてはほとんど吸収を示さない。よって、本実験では銅の場合は 434nm, ビスマスの場合は 358nm, コバルトの場合は 402nm を測定波長とした。

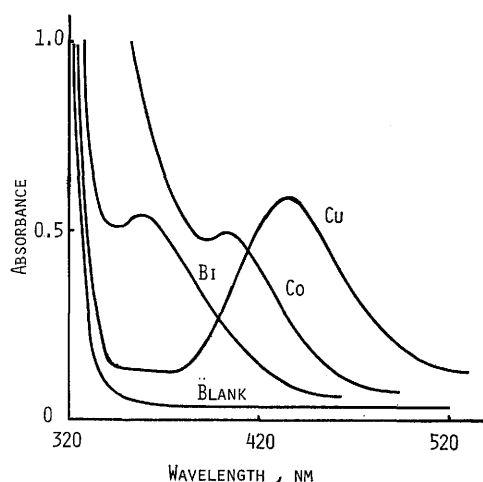


Fig. 1 Absorption spectra of APDC and metal complexes in naphthalene-dimethylformamide solution

Cu: 30μg; 0.2% APDC: 1.5ml; pH: 4.3

Bi: 90μg; 0.2% APDC: 1.5ml; pH: 4.5

Co: 36μg; 0.2% APDC: 1.5ml; pH: 4.5

Reference: Water

3.2 抽出時の pH の影響

各種金属標準溶液に APDC 溶液と緩衝溶液を加え、全量を約 30ml にしたのち生成した錯体を融解したナフタリンに抽出する際の水相（室温）の pH と吸光度との関係を Fig. 2 に示す。これより銅の場合は pH 0～9.0, ビスマスの場合は、pH 2.7～9.0, コバルトの場合は pH 0.3～9.0 で一定の吸光度を示すことがわかった。したがって、銅の場合は pH 4.3, ビスマスは pH 4.5, コバルトは pH 4.5 に調整して実験を行った。

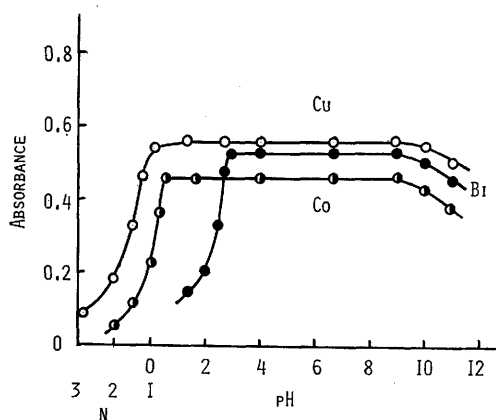


Fig. 2 Effect of pH on absorbance
 Cu : $30\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml ;
 Wavelength : 434nm
 Bi : $90\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml ;
 Wavelength : 358nm
 Co : $36\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml ;
 Wavelength : 402nm
 Reference : Reagent blank

3.3 試薬濃度の影響

各種金属標準溶液にAPDCを加えるときのAPDCの濃度と吸光度との関係を Fig. 3 に示す。これよりビスマス および コバルトの場合は 0.2%APDC 溶液の添加量が 0.1~0.5ml においては添加量の増加とともに吸光度も急激に増加するが、0.5ml 以上の添加では一定の吸光度を示す。銅の場合は 0.1~1.0ml までは添加量の増加とともに吸光度も増加するが、1.0 ml 以上の添加では一定の吸光度を示す。したがって本実験ではいずれの金属の場合も 0.2%APDC 溶液の添加量は1.5mlとした。

3.4 ナフタリンの添加量の影響

各種金属錯体を水溶液中から融解したナフタリンによって抽出する場合のナフタリンの添加量 (0.5~3.0 g) と抽出後のナフタリン-DMF 溶液の吸光度との関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。これよりナフタリンの添加量は銅の場合には 0.5~3.0g, ビスマスの場合には 1.2~3.0g, コバルトの場合には 1.2~2.5g の範囲内で一定の吸光度を示すことがわかった。したがって本実験ではナフタリンの添加量をいずれの金属に対しても 2.0g とした。

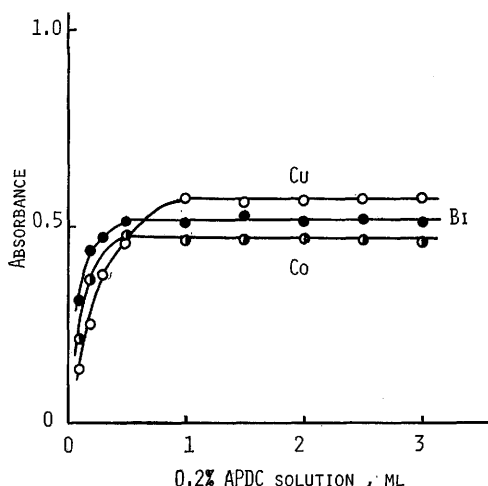


Fig. 3 Effect of reagent concentration on absorbance
 Cu: $30\mu\text{g}$; pH:4.3; Naphthalene: 1.5g
 Bi: $90\mu\text{g}$; pH: 4.5; Naphthalene: 1.5g
 Co: $36\mu\text{g}$; pH:4.5; Naphthalene: 1.5g
 Reference: Reagent blank

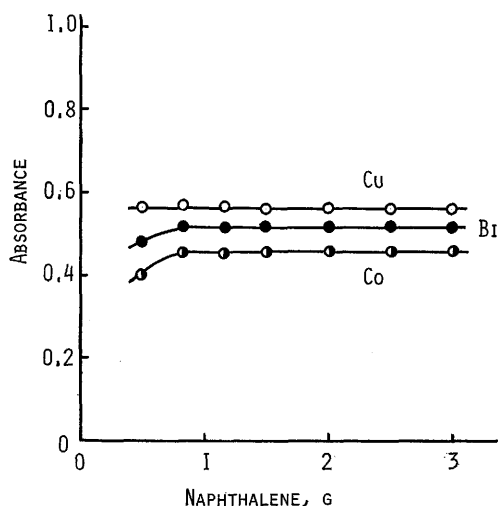


Fig. 4 Effect of addition of naphthalene on absorbance
 Cu: $30\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml
 Bi: $90\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml
 Co: $36\mu\text{g}$; 0.2% APDC : 1.5ml
 Reference: Reagent blank

3.5 緩衝溶液の添加量の影響

各種金属標準溶液に 0.2% APDC 溶液 1.5ml と 1M緩衝溶液を加え、2.3の実験操作法に従って融解したナフタリン中に抽出する場合の 1M 酢酸緩衝溶液の

添加量 (0.5~5.0 ml) とナフタリン抽出後のナフタリン-DMF 溶液の吸光度との関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。これよりいずれの金属についても、吸光度に及ぼす緩衝溶液の添加量による影響はほとんど認められなかった。したがって本実験では緩衝溶液の添加量を 2.0 ml とした。

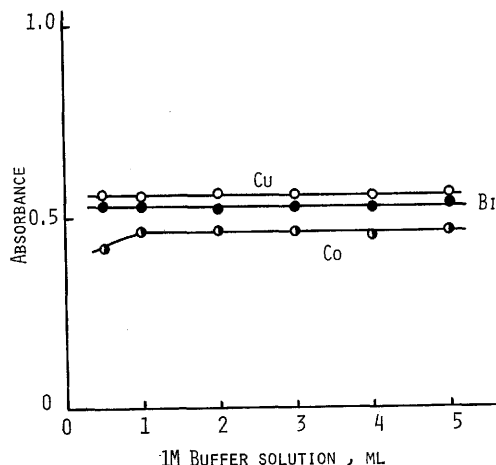


Fig. 5 Effect of addition of buffer solution on absorbance

Cu: 30 μ g ; 0.2% APDC : 1.5ml ;
Bi : 90 μ g ; 0.2% APDC : 1.5ml ;
Co : 36 μ g ; 0.2% APDC : 1.5ml ;
Reference: Reagent blank

3.6 熟成時間の影響

各種金属標準溶液に 0.2% APDC 溶液 1.5 ml と 1M 緩衝溶液 2.0 ml を加え、これを 80°C の湯浴上で加温熟成させる。熟成後、2.3 の実験操作法に従って融解したナフタリンに抽出し、放冷固化してえられるナフタリン混合物を DMF に溶かして吸光度を測定する場合の熟成時間の吸光度に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 6 に示す。これより銅、ビスマスの場合には熟成時間 5~45 分の間ではほとんど吸光度には影響を与えなかった。コバルトの場合には 15~45 分の間では一定の吸光度を示すことがわかった。したがって本実験ではいずれの金属の場合も熟成時間を 25 分とした。なお、2.3 の定量操作法に従って実験を行った場合と、全量を 30 ml に調整し加温熟成しナフタリン抽出を行なった場合とについて比較検討した結果、前者は後者にくらべて感度、精度ともに良好であった。

3.7 検量線

以上の実験でえられた最適条件に基づいて検量線を作成したところ、Fig. 7 に示すように銅では 3~50

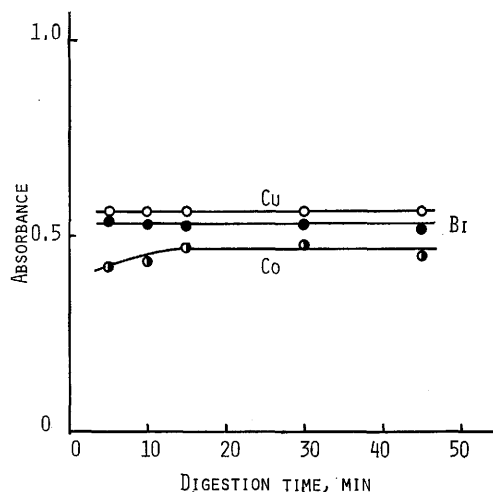


Fig. 6 Effect of digestion time on absorbance

Cu: 30 μ g ; Wavelength: 434nm; pH:4.3
Bi : 90 μ g ; Wavelength: 358nm; pH:4.5
Co : 36 μ g ; Wavelength: 402nm; pH:4.5
Reference: Reagent blank

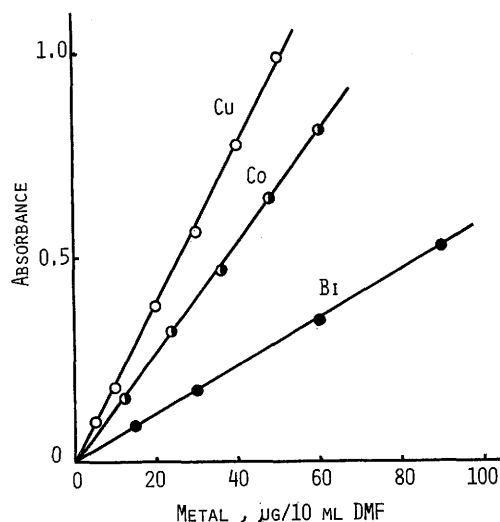


Fig. 7 Calibration curves for metals

○: Cu; Wavelength: 434nm; 0.2% APDC: 1.5ml pH: 4.3
●: Bi ; Wavelength: 358nm; 0.2% APDC: 1.5ml; pH: 4.5
◐: Co; Wavelength: 402nm; 0.2% APDC: 1.5ml; pH: 4.5
Reference: Reagent blank

μg , ビスマスでは $10\sim 170\mu\text{g}$, コバルトでは $5\sim 75\mu\text{g}$ の範囲内で直線関係が得られた。また検量線よりえられたモル吸光係数, 感度, 精度を Table I に示す。これより銅, ビスマスでは 10^4 オーダーのモル吸光係数であった。また変動係数は銅では 1.98%, ビスマスでは 0.62%, コバルトでは 0.59% でかなりの精度を

もっていることがわかった。なお, DDTC を用いた場合のモル吸光係数, 感度, 精度を Table II に示す。これより, 銅の場合はほぼ同程度の感度, 精度, モル吸光係数をもっているが, ビスマスの場合は感度, 精度, モル吸光係数ともに DDTC 法に比べてすぐれていることがわかった。

Table I The precision of metals

Metals	Calibration curve (ppm)	Molar absorptivity ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Sensitivity ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Relative standard Deviation (%)
Cu	0.3 ~ 5.0	1.19×10^4	5.36×10^{-3}	1.98
Bi	1.0 ~ 17.0	1.21×10^4	1.73×10^{-2}	0.62
Co	0.5 ~ 7.5	7.6×10^3	7.83×10^{-3}	0.59

Table II The Precision of metals

Metals	Calibration curve (ppm)	Molar absorptivity ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Sensitivity ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Relative standard Deviation (%)
Cu	0.25 ~ 5.0	1.2×10^4	5.2×10^{-3}	1.35
Bi	1.0 ~ 28.0	7.8×10^3	2.7×10^{-2}	1.46

4. 結 語

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムは各種金属イオンと反応して水に不溶性の安定な錯体を生成する。これをクロロホルム, MIBK などの有機溶媒中に抽出し, その抽出液中に含まれている微量金属を分光光度法あるいは原子分光光度法によって定量することができる。特にこの試薬は高い感度と精度をもっているため, 試料水中の微量重金属の定量に広く使用され, 応用されている。著者らはこの試薬をナフタリン抽出法に適用したところ良好な結果をえた。この試薬は各種金属イオンと反応して安定な錯体を生成するが, この中で銅, ビスマス, コバルト錯体は高温で融

解したナフタリンに抽出され, 分光光度法によって定量できることがわかったので, これについて種々検討し, 銅, ビスマス, コバルトを定量するための基礎的諸条件を求めた。実験結果, 精度, 感度ともにすぐれていることがわかった。

文 献

- 1) 佐竹正忠, 山岸良信, 永長幸雄: 福井大工報, 22, 59 (1976)